

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



553 005

(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/089538 A1

(51) 国際特許分類: B01J 23/656, 23/89, B01D 53/94,  
C01G 45/00, 55/00, 49/00, F01N 3/10

(74) 代理人: 栗原 浩之 (KURIHARA, Hiroyuki); 〒1500012  
東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル7階 栗原国  
際特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005147

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 9 日 (09.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-107152 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003) JP  
特願2004-096130 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井  
金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING  
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1-11-1  
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中原 祐之輔  
(NAKAHARA, Yuunosuke) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県  
上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 触媒事業  
部内 Saitama (JP). 古村 克也 (FURUMURA, Katsuya)  
[JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属  
鉱業株式会社 触媒事業部内 Saitama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR CLARIFYING EXHAUST GAS AND METHOD FOR PRODUCING TETRAGONAL SYSTEM  
COMPOSITE OXIDE

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化用触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法

(57) Abstract: A catalyst for clarifying an exhaust gas which comprises a tetragonal system composite oxide produced by neutral-  
ization coprecipitation - drying - firing and represented by the general formula  $A_2B_4O_4$ , wherein A represents at least one selected  
from the group consisting of Ca, Sr and Ba, B represents at least one selected from the group consisting of Mn, Fe, Ti, Sn and V,  
and a noble metal component being present in said tetragonal system composite oxide as a solid solution or carried on the tetragonal  
system composite oxide; and a method for producing the tetragonal system composite oxide. The catalyst for clarifying an exhaust  
gas exhibits enhanced activity at a low temperature and excellent heat resistance, and thus stable performance for the clarification of  
an exhaust gas.

(57) 要約: 中和共沈-乾燥-焼成によって得られる一般式  $A_2B_4O_4$  (式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から  
選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種  
を表す) で示される正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴  
金属成分とを併用することによる排気ガス浄化用触媒、並びにその正方晶系複合酸化物の製造方法である。この排  
気ガス浄化用触媒は低温活性が高く、且つ耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることができる。

WO 2004/089538 A1

## 明 細 書

## 排気ガス浄化用触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法

## 技術分野

本発明は排気ガス浄化用触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法に関し、より  
5 詳しくは、低温活性が高く、耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることが  
できる触媒、例えば、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる  
有害成分を浄化する触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法に関する。

## 背景技術

自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中には、炭化水素（HC）、一酸  
10 化炭素（CO）、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）等の有害成分が含まれている。それで、  
従来から、これら有害成分を浄化して無害化する三元触媒が用いられている。

このような三元触媒として、例えば、特開平7-80311号公報には、担体  
基材上に設けられ、少なくともアルミナを含みZrO<sub>2</sub>を添加又は表層に担持し  
た第1層と、該第1層上に設けられたペロブスカイト型構造の複合酸化物を含む  
15 第2層とを備え、該第1層と第2層の少なくともいずれかに貴金属が担持されて  
いる排気ガス浄化用触媒が開示されている。

このようなペロブスカイト型複合酸化物は、約900℃以上の高温域で使用する  
と他の金属成分と反応して触媒活性が著しく低下するという問題があり、特に  
、理論空燃比を基準に酸素濃度が不十分な還元雰囲気（リッチ雰囲気）下におい  
20 てはペロブスカイト構造が壊れることも問題視されている。

現在のところ、低温活性が高く、且つ耐熱性を有する三元触媒は開発されてい  
ない。更には、最近では、超低排出ガス基準等の導入に伴って、より高い排ガス  
浄化性能を有する三元触媒が益々要求されている。

本発明は、上記のような事情に鑑み、低温活性が高く、且つ耐熱性に優れ、安  
25 定した排ガス浄化性能を得ることができる触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方  
法を提供することを目的としている。

## 発明の開示

本発明者等は上記目的を達成するために鋭意検討した結果、中和共沈—乾燥—焼成法によって得られる特定の一般式 $A_2B O_4$ で示される正方晶系複合酸化物と貴金属成分とを用いることにより上記目的が達成されることを見だし、本発明

5 を完成した。

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、中和共沈—乾燥—焼成によって得られる一般式 $A_2B O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合

10 酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とからなるものである。

また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の排気ガス浄化用触媒の層とからなるものであっても、あるいは、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体

15 上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなるものであっても、あるいは、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持さ

20 れている上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている2層以上の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなり、各々の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層の貴金属成分の種類が異なっているものであってもよい。

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、正方晶系複合酸化物が $Ca_2Mn O_4$

25 であることが好ましく、貴金属成分がロジウム、パラジウム又は白金であることが好ましく、耐火性無機酸化物が $Al_2 O_3$ 、 $Si O_2$ 、 $Zr O_2$ 、 $Ce O_2$ 、 $Ce O_2-Zr O_2$ 複合酸化物又は $Ce O_2-Zr O_2-Al_2 O_3$ 複合酸化物であることが好ましい。

また、本発明の排気ガス浄化用触媒においては、中和共沈－乾燥－焼成によって得られる一般式 $A_2B O_4$ で示される正方晶系複合酸化物が、

(a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、

5 (b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800 \sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成することによって得られたものであることが好ましい。

10 本発明の一般式 $A_2B O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法は、

(a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種  
15 と、

(b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800 \sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする。

20 また、本発明の一般式 $A_2B_{1-x}C_x O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表し、Cは貴金属を表し、xは0.01～0.5である）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法は、

(a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種  
25 と、

(b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800 \sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成し、その後、該焼成物を塩

基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することを特徴とする。

本発明の排気ガス浄化用触媒及び正方晶系複合酸化物の製造方法は低温活性が高く、耐熱性に優れているので、安定した排ガス浄化性能を達成することができる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明で用いる正方晶系複合酸化物及び混合一焼成法で得られる正方晶系複合酸化物についての粉末試料1g当たりの酸素吸蔵量と温度との相関関係を示すグラフである。また、第2図は本発明で用いる正方晶系複合酸化物及び従来技術の複合酸化物についての粉末試料1g当たりの酸素吸蔵量と温度との相関関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施形態を具体的に説明する。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、中和共沈－乾燥－焼成によって得られる一般式 $A_2B O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とからなるものである。

上記の「中和共沈－乾燥－焼成によって得られる」とは、例えば、

(a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、

(b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、800～1450℃で焼成することによって得られることを意味している。

本発明の排気ガス浄化用触媒は中和共沈－乾燥－焼成によって得られる上記の

正方晶系複合酸化物を用いることを必須の構成要件としており、後記の実施例、比較例のデータの比較から明らかなように、混合—乾燥—焼成によって得られる正方晶系複合酸化物を用いた場合に比較して顕著な効果の差異がある。

上記の一般式 $A_2BO_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物として、例えば、 $Ca_2MnO_4$ 、 $Sr_2MnO_4$ 、 $Sr_2FeO_4$ 、 $Ba_2SnO_4$ 、 $Sr_2VO_4$ 等を挙げることができ、触媒活性の面では、特に $Ca_2MnO_4$ が好ましい。

上記の正方晶系複合酸化物は、ペロブスカイト系複合酸化物が立方晶系であるのに対して、 $K_2NiF_4$ 型構造、即ち、正方晶系の構造を有しており、その格子内に数多くの空間が存在しているので、化学量論組成以上の酸素を取り込むことができ、且つその酸素の出入りが比較的容易であるので、非常に高い酸素貯蔵能力を発揮し、その酸素貯蔵能力は、例えば、ペロブスカイト構造及びOSC材（ $CeO_2$ と $ZrO_2$ との複合酸化物）よりも著しく高い。

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、このような正方晶系複合酸化物を用いているので、排ガス雰囲気の変化、すなわち、理論空燃比を基準に酸素濃度が不十分な還元雰囲気（リッチ雰囲気）から酸素濃度が過剰な酸化雰囲気（リーン雰囲気）までの広い範囲での酸素濃度の変化に応じて、酸素の出入りが比較的容易となっている。

これは、一般式 $A_2BO_4$ の構成元素のうち、特に、Bサイトイオンの価数変化が起こり易くなっているためと、構造内に大きな空間を有していることが考えられる。このように、酸素の出入りが容易であることにより、浄化対象物質との反応サイトとなるウィンドウが広がって高活性化が実現されることとなり、触媒活性が高められて、排ガス浄化性能が向上する。

また、正方晶系複合酸化物は耐熱性にも優れていることから、排気ガス浄化用触媒を高温域において使用しても、非常に高い酸素貯蔵能力を発揮して触媒活性を高め、排ガス浄化性能を向上することができる。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記の正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とからなるもの

である。このような排気ガス浄化用触媒は上記の正方晶系複合酸化物を塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することにより得ることができる。しかし、本発明の排気ガス浄化用触媒においては貴金属成分が固溶体化しているか又は担持されているかは問題ではない

5 。何れの場合にも、またその混合状態でも排気ガス浄化用触媒として同様に有効である。

貴金属成分が正方晶系複合酸化物中に固溶体化している状態とは、正方晶系複合酸化物のBサイトの元素の一部が、触媒として作用する貴金属成分、例えばパラジウム成分で置換された状態であり、このような固溶体として、例えば、 $\text{Ca}_{10}\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 等を挙げるこ  
10 とができる。このように正方晶系複合酸化物の構造内にPd等の貴金属成分を均一な分散状態で固溶させることで、触媒活性として作用するウィンドウを広げることができる。安定した排ガス浄化性能を確保できる。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記のように正方晶系複合酸化物と貴金属成分とからなるものであってもよいが、一般的には、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の排気ガス浄化用触媒の層とからなるものであるか、あるいは、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなるものであるか、あるいは、セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている2層以上の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなり、各々の  
20 貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層の貴金属成分の種類が異なっているものである。

上記のような排気ガス浄化用触媒においては、セラミックスまたは金属材料からなる担体の形状は、特に限定されるものではないが、一般的にはハニカム、板、ペレット等の形状であり、好ましくはハニカム形状である。また、このような

担体の材質としては、例えば、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ )、コージライト ( $2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2$ ) 等のセラミックスや、ステンレス等の金属材料が挙げられる。なお、コージライト材料は熱膨張係数が  $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  と極めて低いので特に有効である。

- 5 セラミックスまたは金属材料からなる担体に担持された上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層は、上記の正方晶系複合酸化物又は上記の排気ガス浄化用触媒を含有するスラリーを用いて担体上にウオッシュコートし、乾燥し、焼成することによって形成される。また、上記の排気ガス浄化用触媒の層は、担体上に上記の正方晶系複合酸化物の層を形成した後、塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$  で焼成することによっても形成することができる。

- 上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層の上に担持された貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層、例えば、白金成分担持多孔質アルミナの層は、貴金属成分を多孔質耐火性無機酸化物に担持させた後、この
- 15 貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物を含有するスラリーを用いて、上記の正方晶系複合酸化物の層又は上記の排気ガス浄化用触媒の層の上にウオッシュコートし、乾燥し、焼成することによって形成される。また、貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層は、多孔質耐火性無機酸化物の層を形成させた後、塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$
- 20 で焼成することによっても形成することができる。貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層を2層以上とする場合は上記と同様にして形成することができるが、この場合には各々の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層の貴金属成分は異なるものとする。

- 本発明の排気ガス浄化用触媒においては、正方晶系複合酸化物が  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$
- 25 であることが好ましく、貴金属成分がロジウム、パラジウム又は白金であることが好ましく、また耐火性無機酸化物が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  複合酸化物又は  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  複合酸化物であることが好ましい。

本発明の排気ガス浄化用触媒は自動車等の内燃機関の始動直後の低温域から連



続動作時の高温域までの広範囲において使用されても、優れた耐熱性を得ることができ、且つ低温活性が高く、安定した排ガス浄化性能を得ることができる。

本発明の一般式 $A_2B O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法は、

（a）Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、

（b）Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800 \sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成することからなる。

本発明の上記の製造方法においては、上記の硝酸塩を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和する場合に、硝酸塩を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液に添加しても、逆に炭酸アンモニウム水溶液を硝酸塩を含有する水溶液に添加してもよい。

また、本発明の一般式 $A_2B_{1-x}C_xO_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表し、Cは貴金属を表し、 $x$ は0.01～0.5である）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法は、

（a）Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、

（b）Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、 $800 \sim 1450^\circ\text{C}$ で焼成し、その後、該焼成物を塩基性貴金属塩、例えば、テトラアンミンパラジウムジクロライド、テトラアンミンパラジウム水酸塩、テトラアンミン白金水酸塩、ヘキサアンミンロジウム水酸塩等の水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で

焼成することからなる。

本発明の上記の製造方法においては、上記の硝酸塩を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和する場合に、硝酸塩を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液に添加しても、逆に炭酸アンモニウム水溶液を硝酸塩を含有する水溶液  
5 に添加してもよい。また、本発明の上記の製造方法においては、 $300 \sim 600$   $^{\circ}\text{C}$ で焼成することにより貴金属成分の少なくとも一部が正方晶系複合酸化物中に入り込んで固溶体化する。従って、本発明の上記の製造方法では、全ての貴金属成分が正方晶系複合酸化物中に入り込んで固溶体化している場合も、貴金属成分の一部が正方晶系複合酸化物中に入り込んで固溶体化し、残りが正方晶系複合酸  
10 化物に担持されている場合もある。

また、上記の固溶体化する貴金属成分の量を表す  $x$  の値については、 $0.01$  未満であると貴金属成分による触媒効果が不十分であり、逆に  $0.5$  を超えてもコストに見合った効果が達成されない。従って、本発明で製造し、本発明の排気ガス浄化用触媒に用いる一般式  $\text{A}_2\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_4$  の正方晶系複合酸化物においては  
15  $x$  が  $0.01 \sim 0.5$  であることが好ましい。

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。

#### 比較例 1

$\text{MnCO}_3$  粉末と  $\text{CaCO}_3$  粉末とを  $1:2$  のモル比となるように純水中で攪拌混合し、約  $120^{\circ}\text{C}$  で乾燥させた後、約  $1100^{\circ}\text{C}$  で焼成して  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  粉末  
20 を得た。なお、 $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  の生成確認は XRD 測定によって行った。次に、この得られた  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  を含有するスラリーを  $600 \text{セル}/\text{inch}^2$  ( $25.4 \text{mm} \times 30 \text{mm}$ ) のハニカム形状の多孔質アルミナ担体の面上にウォッシュコートし、約  $120^{\circ}\text{C}$  で乾燥し、約  $500^{\circ}\text{C}$  で焼成して第一触媒層を形成した。次に、この第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナ  
25 を含有するスラリーをウォッシュコートし、約  $120^{\circ}\text{C}$  で乾燥し、約  $500^{\circ}\text{C}$  で焼成して第二触媒層を形成した。更に、この第二触媒層の上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約  $120^{\circ}\text{C}$  で乾燥し、約  $500^{\circ}\text{C}$  で焼成して第三触媒層を形成して排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及

びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。

#### 実施例1

硝酸マンガン(II)六水和物と硝酸カルシウム四水和物とを1:2のモル比になるように調製した水溶液を炭酸アンモニウム水溶液中に滴下して前駆体沈殿物を得た。この沈殿物をろ過し、約120℃で乾燥し、約800℃で焼成して $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ 粉末を得た。なお、 $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ の生成確認はXRD測定によって行った。次に、この得られた $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ を含有するスラリーを600セル/inch<sup>2</sup> (25.4mm×30mm) のハニカム形状の多孔質アルミナ担体の面上にウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第一触媒層を形成した。次に、この第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第二触媒層を形成した。更に、この第二触媒層の上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第三触媒層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2gとなるようにした。

#### 実施例2

硝酸マンガン(II)六水和物と硝酸カルシウム四水和物とを1:2のモル比になるように調製した水溶液を炭酸アンモニウム水溶液中に滴下して前駆体沈殿物を得た。この沈殿物をろ過し、約120℃で乾燥し、約800℃で焼成して $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ 粉末を得た。なお、 $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ の生成確認はXRD測定によって行った。次に、この得られた $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ をテトラアンミンパラジウムジクロライド水溶液中に浸漬し、所定量のパラジウム成分を担持させた後、300℃で焼成してパラジウムの少なくとも一部が複合酸化物中に固溶体化した複合酸化物を得た。次に、このパラジウムが固溶体化した複合酸化物を含有するスラリーを600セル/inch<sup>2</sup> (25.4mm×30mm) のハニカム形状の多孔質アルミナ担体の面上にウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第一触

媒層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、マンガンの5%がパラジウムで置換されるようにした。即ち、 $x$ は0.05であった。また、パラジウムの量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり1.0 gとなるようにした。

### 5 実施例 3

実施例2で製造した排気ガス浄化用触媒の第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、乾燥し、約500℃で焼成して第二触媒層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分の担持量は排気ガス  
10 浄化用触媒の体積1リットル当たり0.2 gとなるようにし、パラジウムの量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり1.0 gとなるようにした。

### 実施例 4

実施例3で製造した排気ガス浄化用触媒の第二触媒層上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、乾燥し、約500℃で焼成して第三触媒層を形成して本発明の排  
15 気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たりそれぞれ0.2 gとなるようにした。また、パラジウムの量は排気ガス浄化用触媒の体積1リットル当たり1.0 gとなるようにした。

### 20 比較例 2 及び実施例 5 ～ 8

第一触媒層の複合酸化物が第1表に示す複合酸化物となるように変更した以外は比較例1、実施例1～4と同様にして第1表に示す排気ガス浄化用触媒を製造した。

### 比較例 3

25 アルミナ粉末を含有するスラリーを600セル/inch<sup>2</sup> (25.4 mm×30 mm) のハニカム形状の多孔質アルミナ担体の面上にウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して第一触媒層を形成した。次に、この第一触媒層上に、白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約120℃で乾燥し、約500℃で焼成して

第二触媒層を形成した。更に、この第二触媒層の上に、ロジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーをウォッシュコートし、約 120℃で乾燥し、約 500℃で焼成して第三触媒層を形成して排気ガス浄化用触媒を得た。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積 1 リットル当たりそれぞれ 0.2 g となるようにした。

#### 比較例 4～6

実施例 2～4 で用いたパラジウムが複合酸化物中に固溶体化した複合酸化物の代わりに、パラジウム成分を多孔質アルミナに担持して得たパラジウム担持アルミナを用いて第一触媒層を形成した以外は実施例 2～4 と同様にして第 1 表に示す排気ガス浄化用触媒を製造した。

#### 比較例 7

硝酸ランタン六水和物と硝酸鉄(III)九水和物とを 1 : 1 のモル比になるように調製した水溶液を炭酸アンモニウム水溶液中に滴下して前駆体沈殿物を得た。この沈殿物をろ過し、約 120℃で乾燥し、約 700℃で焼成して  $\text{LaFeO}_3$  粉末を得た。次に、この得られた  $\text{LaFeO}_3$  をテトラアンミンパラジウムジクロライド水溶液中に浸漬し、所定量のパラジウム成分を担持させた後、300℃で焼成してパラジウムが複合酸化物中に固溶体化した複合酸化物を得た。次に、このパラジウムが固溶体化した複合酸化物を含有するスラリーを、アルミナ粉末を含有するスラリーの代わりに用いた以外は比較例 3 と同様にして第 1 表に示す排気ガス浄化用触媒を製造した。この排気ガス浄化用触媒において、白金成分及びロジウム成分の担持量は排気ガス浄化用触媒の体積 1 リットル当たりそれぞれ 0.2 g となるようにした。また、パラジウムの量は排気ガス浄化用触媒の体積 1 リットル当たり 1.0 g となるようにした。

25

#### <排気ガス浄化性能試験>

実施例 1～8 及び比較例 1～7 の排気ガス浄化用触媒の排気ガス浄化性能についての評価試験を行った。

最初に、下記の組成を有する 3 種のモデルガスを調製した。

A/F	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
15.6	0.50%	1.54%	0.17%	500ppm	400ppm	14%	10%	残
14.6	0.50%	0.50%	0.17%	500ppm	400ppm	14%	10%	残
13.6	2.11%	0.50%	0.70%	500ppm	400ppm	14%	10%	残

- 5 実施例 1～8 及び比較例 1～7 の排気ガス浄化用触媒をそれぞれ 2 個用意し、各々の 1 個を 2000 cc エンジンに装着し、A/F が 13.6～15.6 の範囲内になる条件下で 950℃ で 100 時間加熱処理を実施した。

加熱処理を施していない実施例 1～8 及び比較例 1～7 の排気ガス浄化用触媒（後記の第 2 表において加熱前と記載する）及び上記の加熱処理を施した実施例

- 10 1～8 及び比較例 1～7 の排気ガス浄化用触媒（後記の第 2 表において加熱後と記載する）の 1 種を評価装置に充填し、上記の 3 種のモデルガスを変動周期 1 Hz で順番に（即ち、1 秒の間に上記の 3 種のモデルガスを順番に変更して）流通させながら、20℃/分の昇温速度で 400℃ まで昇温し、CO、HC、NO<sub>x</sub> の浄化率を連続的に測定した。モデルガスが 50% 浄化される温度（T<sub>50</sub>）（  
15℃）及び 400℃ におけるモデルガスの浄化率（ $\eta_{400}$ ）（%）は第 2 表に示す通りであった。

第 1 表

	触 媒 層 成 分			貴 金 属 成 分 (g/L)		
	第一触媒層	第二触媒層	第三触媒層	Pt	Pd	Rh
比較例 1 (混合-焼成)	$\text{Ca}_2\text{MnO}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例 1 (共沈-焼成)	$\text{Ca}_2\text{MnO}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例 2 (共沈-焼成)	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	—	—	—	1.0	—
実施例 3 (共沈-焼成)	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0.2	1.0	—
実施例 4 (共沈-焼成)	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2
比較例 2 (混合-焼成)	$\text{Sr}_2\text{FeO}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例 5 (共沈-焼成)	$\text{Sr}_2\text{FeO}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
実施例 6 (共沈-焼成)	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	—	—	—	1.0	—
実施例 7 (共沈-焼成)	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0.2	1.0	—
実施例 8 (共沈-焼成)	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2
比較例 3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	—	0.2
比較例 4	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	1.0	—
比較例 5	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	0.2	1.0	—
比較例 6	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2
比較例 7 (共沈-焼成)	$\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	1.0	0.2

注) 第一触媒層の複合酸化物の x は全て 0.05 である。

第 2 表

	T 50 (°C)						$\eta$ 400 (%)					
	CO		HC		NOx		CO		HC		NOx	
	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
比較例 1	261	296	273	305	257	256	94.8	61.3	99.2	98.3	99.6	78.6
実施例 1	238	258	230	270	225	230	96.5	70.3	99.3	99.5	99.8	84.7
実施例 2	245	260	235	266	261	267	95.5	68.8	99.0	98.7	65.9	38.1
実施例 3	230	255	233	258	240	250	97.1	75.2	99.1	99.0	70.6	45.9
実施例 4	215	240	223	250	219	225	98.6	88.1	99.3	99.1	99.7	88.3
比較例 2	260	325	272	332	261	275	95.2	65.0	98.7	97.2	99.5	85.6
実施例 5	241	264	243	284	228	231	95.8	69.1	99.0	99.3	99.6	86.5
実施例 6	251	280	242	271	270	289	96.0	65.0	99.1	98.7	61.7	35.2
実施例 7	238	261	240	268	256	263	97.6	70.2	99.1	98.0	66.2	40.1
実施例 8	228	250	230	263	225	230	98.0	82.3	99.2	99.4	99.4	87.5
比較例 3	244	313	245	308	236	241	94.5	67.0	98.4	99.2	99.2	79.1
比較例 4	258	322	251	315	280	310	93.8	62.0	98.9	97.2	45.3	28.4
比較例 5	248	278	245	298	277	280	95.5	66.0	99.0	97.5	48.0	33.2
比較例 6	235	300	240	301	230	235	97.3	70.3	99.1	99.0	99.3	78.3
比較例 7	250	328	259	320	245	250	95.3	63.3	97.0	98.0	94.1	73.0



第2表に示すデータの比較例1と実施例1との比較、比較例2と実施例5との比較から明らかなように、混合一焼成法によって得られた正方晶系複合酸化物を用いた排気ガス浄化用触媒よりも中和共沈一焼成法によって得られた正方晶系複合酸化物を用いた排気ガス浄化用触媒の方が優れている。また、実施例1～4と  
5 比較例3～6との比較、実施例5～8と比較例3～6との比較から明らかなように、第一触媒層に中和共沈一焼成法によって得られた正方晶系複合酸化物を用いた排気ガス浄化用触媒は第一触媒層にアルミナを用いた排気ガス浄化用触媒よりも優れている。

#### <酸素吸蔵性能試験>

10 実施例2に記載の方法で製造した（中和共沈一焼成法）パラジウムが固溶体化した複合酸化物の粉末（図1中には本発明例と記載）、及び比較例1に記載の方法で製造した $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ 粉末を実施例2に記載の方法で処理して得た（混合一焼成法）パラジウムが固溶体化した複合酸化物の粉末（図1中には比較例と記載）について、粉末試料1g当たりの酸素吸蔵量と温度との相関関係を求めた。そ  
15 の結果は図1に示す通りであった。本発明で用いる正方晶系複合酸化物は混合一焼成法で得られる正方晶系複合酸化物よりも酸素吸蔵特性が明らかに向上している。

また、実施例1に記載の方法で製造した $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ 粉末、この粉末にPt、Pd又はRhを担持させた各々の粉末、 $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ 粉末、及びO  
20 SC（ $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ 複合酸化物）粉末について、粉末試料1g当たりの酸素吸蔵量と温度との相関関係を求めた。その結果は図2に示す通りであった。600℃以上では、貴金属を担持していない $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ 粉末においてもPdを含む $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ 粉末及び一般に用いられているOSC材より優れた酸素吸蔵特性を示している。また、貴金属を担持することで、酸素吸蔵特性曲線が  
25 低温側にシフトしており、貴金属担持が低温活性に寄与していることは明白である。この場合に最も有効な貴金属はパラジウムである。

## 請 求 の 範 囲

1. 中和共沈－乾燥－焼成によって得られる一般式 $A_2B O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物と、該正方晶系複合酸化物中に固溶体化しているか又は担持されている貴金属成分とからなる排気ガス浄化用触媒。
2. セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている請求項1記載の排気ガス浄化用触媒の層とからなる排気ガス浄化用触媒。
3. セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている請求項1記載の正方晶系複合酸化物の層又は請求項1記載の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなる排気ガス浄化用触媒。
4. セラミックスまたは金属材料からなる担体と、該担体上に担持されている請求項1記載の正方晶系複合酸化物の層又は請求項1記載の排気ガス浄化用触媒の層と、該正方晶系複合酸化物の層又は該排気ガス浄化用触媒の層の上に担持されている2層以上の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層とからなり、各々の貴金属成分担持多孔質耐火性無機酸化物の層の貴金属成分の種類が異なっている排気ガス浄化用触媒。
5. 正方晶系複合酸化物が $Ca_2Mn O_4$ である請求項1～4の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。
6. 貴金属成分がロジウム、パラジウム又は白金である請求項1～5の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。
7. 耐火性無機酸化物が $Al_2 O_3$ 、 $Si O_2$ 、 $Zr O_2$ 、 $Ce O_2$ 、 $Ce O_2 - Zr O_2$ 複合酸化物又は $Ce O_2 - Zr O_2 - Al_2 O_3$ 複合酸化物である請求項1～6の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。
8. 中和共沈－乾燥－焼成によって得られる一般式 $A_2B O_4$ で示される正方晶系複合酸化物が、

(a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、

(b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

- 5    を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、800～1450℃で焼成することによって得られたものである請求項1～7の何れかに記載の排気ガス浄化用触媒。

9.    (a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、

- 10    (b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、800～1450℃で焼成することを特徴とする一般式 $A_2B O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも

- 15    も1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表す）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法。

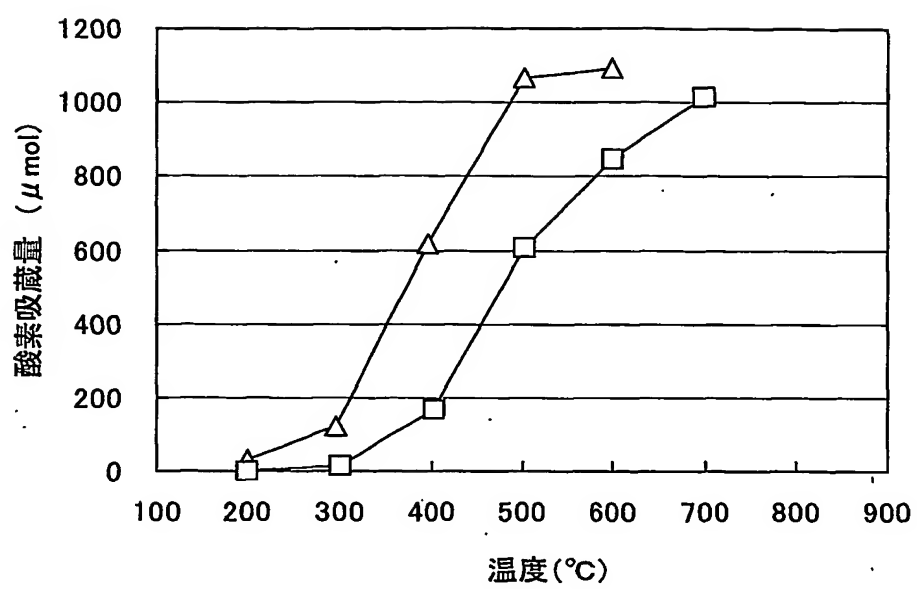
10.   (a) Ca、Sr又はBaの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と、

- 20    (b) Mn、Fe、Ti、Sn又はVの硝酸塩からなる群から選択される少なくとも1種と

- を含有する水溶液を炭酸アンモニウム水溶液で中和して前駆体を共沈させ、この共沈物をろ過し、乾燥し、800～1450℃で焼成し、その後、該焼成物を塩基性貴金属塩水溶液中に浸漬し、所定量の貴金属を担持させた後、300～600℃で焼成することを特徴とする、一般式 $A_2B_{1-x}C_x O_4$ （式中、AはCa、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種を表し、BはMn、Fe、Ti、Sn及びVからなる群から選択される少なくとも1種を表し、Cは貴金属を表し、xは0.01～0.5である）で示される正方晶系複合酸化物の製造方法。
- 25

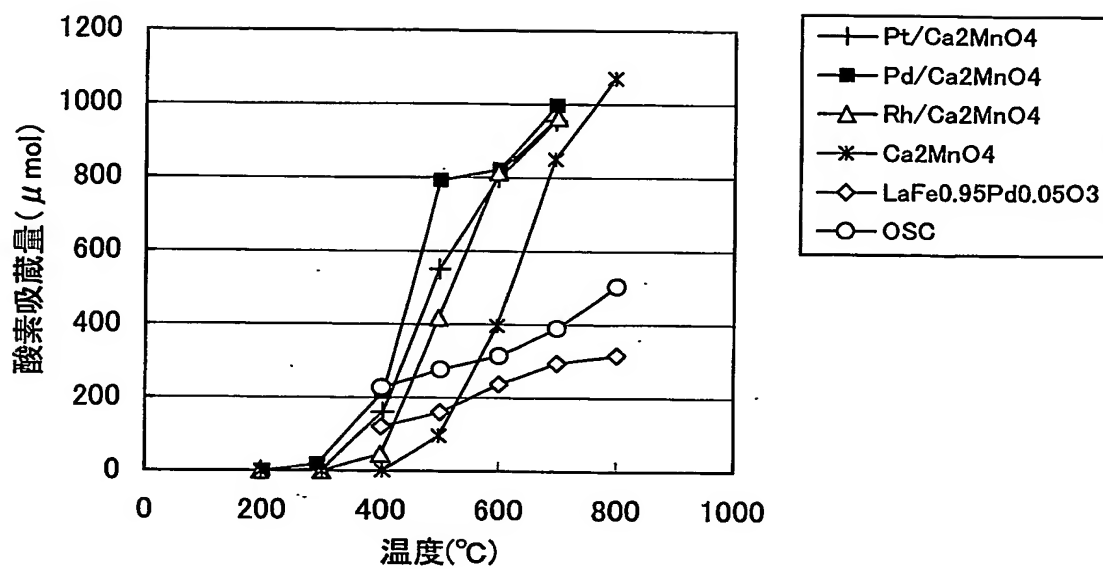
1 / 2

第1図



2 / 2

第2図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005147

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/656, B01J23/89, B01D53/94, C01G45/00, C01G55/00,  
C01G49/00, F01N3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-150395 A (Nippon Soken, Inc.), 14 December, 1977 (14.12.77), Claims; examples 1, 2, 5 (Family: none)	1-8
A	JP 9-75741 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims 1, 2; example 6 (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 July, 2004 (12.07.04)

Date of mailing of the international search report  
27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005147

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 8 relate to a catalyst for clarifying an exhaust gas which comprises a tetragonal system composite oxide having a prescribed general formula.  
Claims 9 and 10 relate to a method for producing a tetragonal system composite oxide having a prescribed general formula.

These are not one invention and are a group of inventions which are so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Claims 1 to 8

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> B01J23/656, B01J23/89, B01D53/94, C01G45/00, C01G55/00, C01G49/00, F01N3/10			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus (JOIS), CA (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 52-150395 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1977. 12. 14, 請求項, 実施例1, 実施例2, 実施例5 (ファミリーなし)	1-8	
A	JP 9-75741 A (日産自動車株式会社) 1997. 03. 25, 請求項1, 請求項2, 実施例6 (ファミリーなし)	1-8	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 12. 07. 2004		国際調査報告の発送日 27. 7. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子	4G 3129
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	



## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-8は、所定の一般式を有する正方晶系複合酸化物からなる排気ガス浄化用触媒に関するものである。

請求の範囲9, 10は、所定の一般式を有する正方晶系複合酸化物の製造方法に関するものである。

これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-8

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。